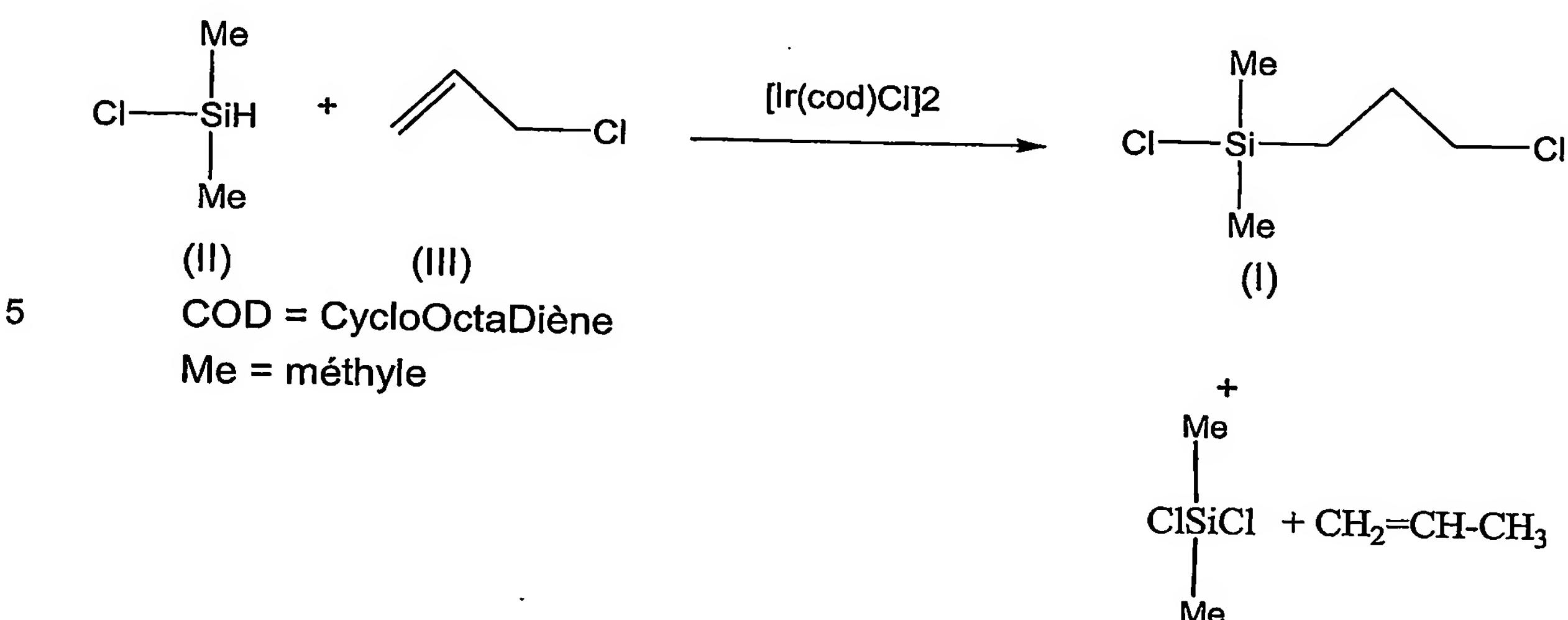


**PROCEDE DE PREPARATION  
D'HALOGENOALKYLDIALKYLCHLOROSILANE**

La présente invention concerne un procédé de préparation  
5 d'halogénoalkyldialkylhalogénosilane.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de préparation de 3-halopropyldiméthylchlorosilane, par hydrosilylation du diméthylhydrogénochlorosilane au moyen de chlorure d'allyle et d'un catalyseur à base d'un métal de la mine du platine, en particulier l'iridium, et récupération  
10 éventuelle dudit métal.

La réaction en cause dans cet exemple est la suivante :



Dans ce type de réaction, les quantités de métal de la mine de platine  
20 engagées sont souvent élevées dans le but d'obtenir un rendement satisfaisant. Dans ces conditions, pour que le procédé reste économiquement intéressant, il est nécessaire de récupérer le métal de la mine du platine pour pouvoir le réutiliser comme catalyseur.

Une autre voie d'amélioration de l'économie du procédé serait d'optimiser  
25 l'activité du catalyseur. Pour ce faire de faire en sorte que soit accru le taux de transformation (TT) de l'hydrogénosilane (II) ou que, pour un TT donné, la sélectivité (S) du catalyseur soit significativement augmentée.

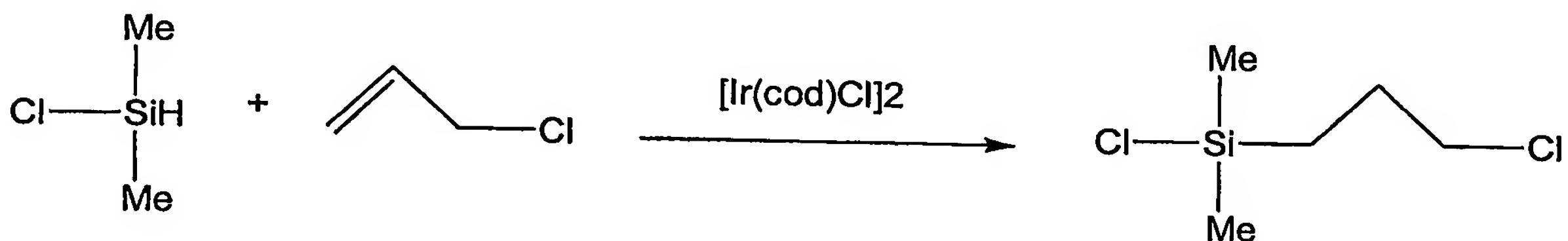
Dans le présent exposé, le taux de transformation (TT) et la sélectivité (S)  
30 répondent aux définitions suivantes :

$$TT = \frac{\text{nombre de moles de motifs SiH consommées}}{\text{nombre de moles de motifs SiH ou de (II) introduites}}$$

$$S = \frac{\text{nombre de moles de (I)}}{\text{nombre de moles de motifs SiH ou de (II) introduites}}$$

5 L'hydrosilylation du chlorure d'allyle par le diméthylhydrogénochlorosilane catalysée par un catalyseur à base d'Iridium est décrite dans les documents brevets suivants : JP-B-2938731 & JP-A-7126271. Les catalyseurs décrits dans ces documents brevets sont du type  $[\text{Ir}(\text{diène})\text{Cl}]_2$  et permettent d'accéder à des taux de transformation complets (TT=100%) du diméthylhydrogénochlorosilane avec une bonne sélectivité de la réaction ( bon rendement RT en 3-chloropropylidiméthylchlorosilane). Cependant, ces performances sont atteintes au prix de 10 quantités très importantes de catalyseur.

15 L' EP-A-1 156 052 (= US-B-6 359 161) ainsi que le DE-A-10053037 (US-A-2002/0052520) divulguent :



15

en présence de COD libre pour augmenter le rendement :

- EP-A-1 156 052 :  $4.10^{-3}$  mole de COD libre pour  $1.10^{-4}$  mole de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  : soit un ratio 40
- versus DE-A-10053037 :  $9,2.10^{-4}$  mole de COD libre pour  $4,5.10^{-6}$  mole de  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  : soit un ratio de 204.

20

25 Le BE-B-785343 (US-B-3 798 252) décrit l'hydrosilylation de chlorure d'allyle par du trichlorohydrogénosilane, en présence d'acide chloroplatinique en solution dans de la cyclohexanone (élimination d'eau dans cette solution à l'aide de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). La cétone est combinée au platine afin d'améliorer la sélectivité de la réaction.

30

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer un moyen permettant d'optimiser l'activité du catalyseur à base d'iridium par rapport à ce qui est enseigné dans l'art antérieur [notamment EP-A-1 156 052 (= US-B-6 359 161) ainsi que DE-A-10053037 [US-A-2002/0052520].

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylhalogénosilane du type ci-dessus, qui soit performant, économique et facile à mettre en oeuvre.

5 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne, en premier lieu, un procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylhalogénosilane de formule (I) :



10 par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

- un silane de formule (II) :



- et un halogénure d'alcène de formule (III) :



15 ▪ en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I ou III, formules (I), (II), (III) dans lesquelles :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé,

20 - les symboles  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et

- s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

25 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute dans le milieu réactionnel au moins un auxiliaire à l'état libre ou supporté sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- (i) les cétones,

- (ii) les éthers,

- (iii) les quinones,

- (iv) les anhydrides,

30 ➤ (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8

insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

➤ (vi) et leurs mélanges,

5 avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

Conformément à la présente invention, on entend notamment par "mélanges (vi)" de composés auxiliaires :

- 10     ○ (vi.1). tout mélange de composés (i) et/ou (ii) et/ou (iii) et/ou (iv) et/ou (v),
- (vi.2). tout composé dont la molécule comprend au moins deux fonctions chimiques différentes et sélectionnées dans le groupe comprenant les fonctions : cétone, éther, anhydride, quinone, C=C, et C
- 15     C, caractéristiques des composés (i) à (v),
- (vi.3) tout mélange de composés (vi.2),
- (vi.4) ainsi que tout mélange à base d'au moins un composé (i) à (v) et d'au moins un composé (vi.2).

20     Selon un mode préféré, on utilise un catalyseur à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type  $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$  où les symboles L et X ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes).

25     Suivant un mode plus préféré, le catalyseur répond à la formule (IV) :



dans laquelle :

- 30     - le symbole  $\text{R}^4$  représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas  $x = 2$ , soit un ligand bidentate  $(\text{L})_2$  et dans ce cas  $x = 1$ , et
- le symbole  $\text{R}^5$  représente, soit Hal tel que défini supra, et dans ce cas  $y = 2$ , soit un ligand de type LX et dans ce cas  $y = 1$ .

35     Conviennent bien des catalyseurs répondant à la définition plus préférée précitée dans laquelle :

- $\text{R}^4$  est un ligand comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ces liaisons insaturées pouvant être

conjuguées ou non conjuguées, ledit ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et

5 - R<sup>5</sup>, autre Hal, peut représenter aussi un ligand LX comme notamment un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un  $\beta$ -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé.

10 Suivant un mode encore plus préféré, le catalyseur répond à la formule (IV) où le symbole R<sup>5</sup> du catalyseur représente Hal et y = 2.

Les ligands R<sup>4</sup> du catalyseur (IV) préféré peuvent être identiques ou différents des CHI (v) de l'auxiliaire.

15 Le catalyseur à base d'iridium peut être supporté comme cela est décrit par exemple dans l'US-B-6 177 585 et le GB-A-1526324

20 Le système catalytique utilisé conformément au procédé selon l'invention, permet de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire à l'obtention d'un taux de transformation TT complet du silane de formule (II) : Hal---(R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-H et/ou d'augmenter la sélectivité S pour un TT donné et fixe.

Ce système catalytique est avantageusement constitué :

25 

- ❖ d'un catalyseur organométallique à base d'iridium de degré d'oxydation I ou III,
- ❖ d'un ou plusieurs auxiliaires introduits chacun en quantité minimale de 20% molaire par rapport au métal.

30 Ce ou ces auxiliaires peuvent être utilisés sous forme liquide ou solide. Dès lors qu'ils sont liquides, ils peuvent être introduits en quantité telle dans le milieu réactionnel qu'ils jouent, en plus d'un rôle de promoteur d'hydrosilylation, un rôle de solvant de la réaction.

Le fait de pouvoir être mis en oeuvre sous forme liquide est un avantage opérationnel très fort pour le procédé de l'invention.

35 L'éventuelle fonction de solvant de l'auxiliaire peut également permettre, en particulier lorsqu'il s'agit d'un solvant lourd (à savoir un solvant ayant un point d'ébullition sous la pression atmosphérique qui est supérieur à celui du composé de formule (I), comme par exemple un polyéther), d'améliorer la stabilité du milieu

réactionnel et donc la sécurité du procédé. En outre, cela offre des possibilités de récupération aisée du catalyseur et donc de recyclage de ce dernier.

5 Lorsque l'auxiliaire est à l'état libre, il peut être introduit dans le milieu réactionnel selon un rapport molaire, par rapport à l'iridium métal, d'au moins 0,2, de préférence d'au moins 1. Selon la nature des ligands, on peut choisir plus préférentiellement un rapport molaire supérieur à 10 et même supérieur à 100.

10 Dans le cas où l'auxiliaire comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe des CHI (v) pris en eux-mêmes ou en mélanges entre eux, la concentration en catalyseur (de préférence IV) est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à  $400 \cdot 10^{-6}$ , de préférence à  $200 \cdot 10^{-6}$ , et, plus préférentiellement encore à  $50 \cdot 10^{-6}$ .

15 Comme exemples de cétones (i) convenables, on peut se référer à celles définies dans l'US-B-3 798 252 et dans les PL-A-176036, PL-A-174810, PL-A-145670 et JP-A-75024947.

Comme exemples d'éthers (ii) convenables, on peut se référer à ceux définis dans l'US-B-4 820 674 et dans le JP-A-52093718.

20 Avantageusement, l'auxiliaire est sélectionné dans le groupe comprenant notamment :

25 cyclohexanone, 2-cyclohexen-1-one, isophorone, 2-benzylidenecyclohexanone, 3-Methylene-2-norbornanone, 4-hexen-3-one, 2-allylcyclohexanone, 2-Oxo-1-cyclohexanepropionitrile, 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, monoglyme, éthylène-glycoldivinyléther, éther éthylique, benzoquinone, phényl-benzoquinone, anhydride maléique, anhydride succinique allylé, 3-benzylidène-2,4-pentadione, phénothiazine, (méthylvinyl)cyclotérasiloxane (D4 vinylé), 4-phényl-3-butyn-2-one, butadiène-1,3, hexadiène-1,5, cyclohexadiène-1,3, cyclooctadiène-1,5 (COD), cyclododécatriène-1,5,9, divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS), norbornadiène et leurs mélanges.

35 Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, l'auxiliaire est un mélange (vi) comportant au moins un CHI (v) –de préférence le COD- et au moins une cétone (i) –de préférence la cyclohexanone- et/ou au moins un éther (ii) et/ou au moins une quinone (iii).

Dans ce mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, la concentration en catalyseur –de préférence de formule (IV)- est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à  $100 \cdot 10^{-6}$ , de préférence à  $60 \cdot 10^{-6}$ , et, plus préférentiellement encore est compris entre  $40 \cdot 10^{-6}$  et  $1 \cdot 10^{-6}$ .

10 Suivant une modalité opératoire propre à ce mode préféré de mise en œuvre, les composants du mélange (vi) : CHI / (i) et/ou (ii) et/ou (iii) sont présents dans le milieu réactionnel lorsque la réaction démarre.

10

15 Comme exemples de complexes de l'iridium de formule (IV) qui conviennent spécialement bien, on citera ceux correspondant au mode encore plus préféré, dans la formule desquels : le symbole  $R^4$  est un ligand choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,5, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5 (COD), le cyclododécatriène-1,5,9, le divinyltétraméthyl-siloxane et le norbornadiène.

20 A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium (IV) qui conviennent encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

20

di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-hexadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -bromobis( $\eta$ -1,5-hexadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -iodobis( $\eta$ -1,5-hexadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -bromobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -iodobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -2,5-norbornadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -bromobis( $\eta$ -2,5-norbornadiene)diiridium,  
di- $\mu$ -iodobis( $\eta$ -2,5-norbornadiene)diiridium.

25

30 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue.

30

35 Ces trois modes de fonctionnement conviennent notamment lorsque le catalyseur –de préférence IV- est utilisé en milieu liquide homogène, selon une disposition préférentielle de l'invention et comme cela est décrit dans JP-B-2 938 731 et EP-A-1 156 052.

35

Préférentiellement le produit de formule (I) est le 3-chloropropyl-diméthylchlorosilane, le produit de formule (II) est le diméthylhydrogénochlorosilane et le produit de formule (III) est le chlorure d'allyle.

5 Selon un autre de ses aspects l'invention concerne, un système catalytique pour la préparation d'un halogénoalkyldialkyl-halogénosilane de formule (I) :



par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

10 ▪ un silane de formule (II) :



▪ et un halogénure d'alcène de formule (III) :



formules dans lesquelles :

15 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé,

- les symboles  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et

20 - s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

caractérisé en ce que qu'il comprend :

25 -1- un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type  $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$  où les symboles  $\text{L}$  et  $\text{X}$  ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes), ce catalyseur répondant de préférence à la formule :



dans laquelle :

- le symbole  $\text{R}^4$  représente soit un ligand monodentate  $\text{L}$  et dans ce cas  $x = 2$ , soit un ligand bidentate  $(\text{L})_2$  et dans ce cas  $x = 1$ , et

- le symbole  $\text{R}^5$  représente, soit Hal, Hal représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé, et dans ce cas  $y = 2$ , soit un ligand de type  $\text{LX}$  et dans ce cas  $y = 1$

-2- et au moins un auxiliaire, à l'état libre ou supporté, sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- (i) les cétones,
- (ii) les éthers,
- 5       ➤ (iii) les quinones,
- (iv) les anhydrides,
- (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison C≡C, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- 10      ➤ (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

20

## EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée. Ils ont pour objet l'évaluation de systèmes catalytiques :

[di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium + auxiliaire(s) d'hydrosilylation] dans la réaction d'hydrosilylation du chlorure d'allyle par le diméthylhydrogénochlorosilane.

30

Les essais sont réalisés dans des réacteurs parallèles.

Chaque réacteur est muni d'un agitateur magnétique, d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre. Le fluide caloporteur est porté à une température de -35°C, ce qui permet d'obtenir un bilan matière toujours supérieur à 95% massique.

35

L'effet des auxiliaires d'hydrosilylation est comparé à une réaction témoin où seul le di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiène)diiridium a été utilisé. Pour cet essai témoin, une quantité volontairement faible en catalyseur a été introduite afin d'obtenir un taux de conversion des fonctions SiH de l'ordre de 50%.

Le diméthylhydrogénochlorosilane, de pureté 99% en poids, est ajouté par coulée sur un pied chauffé à 35°C et constitué du chlorure d'allyle (1.05 éq. Mol / silane) ainsi que du système catalytique

5 [di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium + auxiliaire(s) d'hydrosilylation]. Le silane est coulé par l'intermédiaire d'un pousse seringue à un débit de 1.3 ml/minute. La température du milieu réactionnel n'est pas régulée.

L'analyse du milieu réactionnel est réalisée par chromatographie phase gaz étalonnée au n-tetradécane.

10 **I : Auxiliaires d'hydrosilylation utilisés seuls :**

15 **1.1- Effet des cétones (i) :**

TABLEAU I

Exemple	Cétone	Rapport molaire cétone / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S (%)
1	Aucune	0	235	94	76
2	cyclohexanone	100	235	80	91
3	aucune	0	130	50	82
4	2-Cyclohexen-1-one	91	133	44	91
5	2-allylcyclohexanone	100	133	41	92
6	2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone	137	132	51	90
7	3-benzylidene-2,4-pentadione	1.2	131	59	81
8	3-benzylidene-2,4-pentadione	115	134	42	92

1.2- *effet des éthers (ii) :*

TABLEAU II

Exemple	éthers	Rapport molaire éther / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucune	0	130	50	82
9	monoglyme	109	131	60	81
10	monoglyme	260	136	45	86
11	Ether éthylique	740	134	60	89

5

1.3 - *effet des quinones (iii):*

TABLEAU III

10

Exemple	quinones	Rapport molaire quinone / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucune	0	130	50	82
12	Benzoquinone	93	141	40	94
13	phényl benzoquinone	1.1	137	51	84

1.4 - *effet des anhydrides (iv) :*

15

TABLEAU IV

Exemple	anhydrides	Rapport molaire anhydride / Ir	Rapport molaire Ir $\times 10^{-6}$ / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucune	0	130	50	82
14	anhydride succinique allylé	103	133	47	87
15	Anhydride maléique	1.7	131	43	84

## 1.5 - effet des auxiliaires CHI (v) ::

TABLEAU V

Exemple	CHI (v)	Rapport molaire R <sup>4</sup> / Ir	Rapport molaire Ir x 10 <sup>-6</sup> / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S (%)
3	Aucun	0	130	50	82
16	D4 vinylé	104	135	48	86
17	phénothiazine	1.1	132	55	83

5

## II : Association d'auxiliaires d'hydrosilylation :

10

## II.1- association de cyclohexanone et de 1,5-cyclooctadiène (1,5-COD) :

TABLEAU VI

Exemple	Ir x 10 <sup>-6</sup> / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S(%)	Rapport molaire Cyclohexanone/Ir	Rapport molaire 1,5-COD / Ir
18	51	21	70	-	-
19	49	15	82	189	-
20 <sup>(1)</sup>	50	29	85	-	135
21	51	94	96	170	110

(1) une conversion complète des fonctions SiH peut être obtenue en présence de 1,5-COD libre seulement si une concentration plus importante en [IrCODCl]<sub>2</sub> est introduite dans le milieu.

**2.2- association de l'éther éthylique et de 1,5-cyclooctadiène (1,5-COD) :**

TABLEAU VII

Exemple	Ir x 10 <sup>-6</sup> / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S(%)	Rapport molaire éther éthylique/Ir	Rapport molaire 1,5-COD / Ir
18	51	21	70	-	-
20 <sup>(1)</sup>	50	29	85	-	135
22	51	100	98	100	148

5

(1) une conversion complète des fonctions SiH peut être obtenue en présence de 1,5-COD libre seulement si une concentration plus importante en [IrCODCl]<sub>2</sub> est introduite dans le milieu.

10 **2.3- association de la benzoquinone et de 1,5-cyclooctadiène (1,5-COD) :**

TABLEAU VIII

Exemple	Ir x 10 <sup>-6</sup> / ClMe <sub>2</sub> SiH	TT(%)	S(%)	Rapport molaire benzoquinone/Ir	Rapport molaire 1,5-COD / Ir
18	51	21	70	-	-
20 <sup>(1)</sup>	50	29	85	-	135
23	50	100	97	51	110

15 (1) une conversion complète des fonctions SiH peut être obtenue en présence de 1,5-COD libre seulement si une concentration plus importante en [IrCODCl]<sub>2</sub> est introduite dans le milieu.

**III : exemple 2.4 : reproduction de l'exemple 2.1 avec régulation de la température :**

5 Dans un tétracol de 500 ml, en verre, équipé d'un mobile d'agitation, surmonté d'un réfrigérant, on charge 92.48 g de chlorure d'allyle (1.194 mole), 0,011 g de catalyseur  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  où COD = 1,5-cyclooctadiène ( $2.829 \cdot 10^{-5}$  moles) ainsi que le COD (0.611 g, 5.648 mmoles) et la cyclohexanone (1.067 g, 10.9 mmoles). On agite pour dissoudre complètement le système catalytique.

10 Le diméthylhydrogénochlorosilane, de pureté 99% en poids est introduit par une pompe péristaltique dans le milieu réactionnel. On en introduit 107.15 g (1.117 moles) en 2 heures 30 minutes. Le débit d'introduction est ajusté pour maintenir la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°C, en tenant compte de la forte exothermie de la réaction. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 20 minutes après la fin de l'introduction du diméthylhydrogénochlorosilane.

15 A la fin du temps de maintien, un échantillon est prélevé pour analyse. Les résultats sont les suivants :

20 TT du diméthylhydrogénochlorosilane = 99,8%,  
S en chloropropyldiméthylchloro-silane = 98,3% (par analyse par chromatographie en phase gaz).

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylhalogénosilane de  
 5 formule (I) :

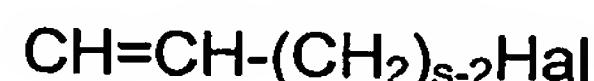


par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

- un silane de formule (II) :



10 ▪ et un halogénure d'alcène de formule (III) :



▪ en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I ou III, formules (I), (II), (III) dans lesquelles :

15 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé,

- les symboles  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et

20 - s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute dans le milieu réactionnel au moins un auxiliaire à l'état libre ou supporté sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

25      ➤ (i) les cétones,

      ➤ (ii) les éthers,

      ➤ (iii) les quinones,

      ➤ (iv) les anhydrides,

      ➤ (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8

insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

➤ (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI 5 tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel 10 chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type  $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$  où les symboles **L** et **X** ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences (cf. notamment page 31 et suivantes).

15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur répond à la formule :



dans laquelle :

- le symbole  $\text{R}^4$  représente soit un ligand monodentate **L** et dans ce cas  $x = 2$ , soit un ligand bidentate  $(\text{L})_2$  et dans ce cas  $x = 1$ , et
- le symbole  $\text{R}^5$  représente, soit **Hal** représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé, et dans ce cas  $y = 2$ , soit un ligand de type **LX** et dans ce cas  $y = 1$ .

25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans la formule (IV):

- $\text{R}^4$  est un ligand comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et
- $\text{R}^5$ , autre **Hal**, peut représenter aussi un ligand **LX** comme notamment un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un  $\beta$ -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'auxiliaire est introduit dans le milieu réactionnel à l'état libre et selon un rapport molaire, par rapport à l'iridium métal, d'au moins 0,2, de préférence d'au moins 1 et plus 5 préférentiellement d'au moins 100.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé :

- en ce que l'auxiliaire comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe des CHI (v) pris en eux-mêmes ou en mélanges entre eux,
- 10 ➤ et en ce que la concentration en catalyseur (de préférence IV) est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à  $400 \cdot 10^{-6}$ , de préférence à  $200 \cdot 10^{-6}$ , et, plus préférentiellement encore à  $50 \cdot 10^{-6}$ .

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'auxiliaire est sélectionné dans le groupe comprenant : cyclohexanone, 2-cyclohexen-1-one, isophorone, 2-benzylidenecyclohexanone, 3-Methylene-2-norbornanone, 4-hexen-3-one, 2-allylcyclohexanone, 2-Oxo-1-cyclohexanepropionitrile, 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, monoglyme, éthylène-glycoldivinyléther, éther éthylique, benzoquinone, phényl-benzoquinone, 20 anhydride maléïque, anhydride succinique allylé, 3-benzylidène-2,4-pentadione, phénothiazine, (méthylvinyl)cyclotérasiloxane (D4 vinylé), 4-phényl-3-butyn-2-one, butadiène-1,3, hexadiène-1,5, cyclohexadiène-1,3, cyclooctadiène-1,5 (COD), cyclododécatriène-1,5,9, divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS), norbornadiène et leurs mélanges.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'auxiliaire est un mélange (vi) comportant au moins un CHI (v) –de préférence la COD- et au moins une cétone (i) –de préférence la cyclohexanone- et/ou au moins un éther (ii) et/ou au moins une quinone (iii).

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la concentration en catalyseur –de préférence de formule (IV)- est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (II), exprimé en moles, est inférieur ou égal à  $100 \cdot 10^{-6}$ , de préférence à  $60 \cdot 10^{-6}$ , et, plus préférentiellement encore est 5 compris entre  $40 \cdot 10^{-6}$  et  $1 \cdot 10^{-6}$ .

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les composants du mélange (vi) : CHI / (i) et/ou (ii) et/ou (iii) sont présents dans le milieu réactionnel lorsque la réaction démarre.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le produit de formule (I) est le 3-chloropropylidiméthylchlorosilane, le produit de formule (II) est le diméthylhydro-génochlorosilane et le produit de formule (III) est le chlorure d'allyle.

15

12. Système catalytique pour la préparation d'un halogénoalkyldialkyl-halogénosilane de formule (I) :



par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant :

20

- un silane de formule (II) :



- et un halogénure d'alcène de formule (III) :



formules dans lesquelles :

25

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé,
- les symboles  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et
- s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

30

caractérisé en ce que qu'il comprend :

-1- un catalyseur d'hydrosilylation à base d'iridium de degré d'oxydation I dans la structure duquel chaque atome d'iridium répond à la forme complexe du type  $\text{Ir}(\text{L})_3\text{X}$  où les symboles  $\text{L}$  et  $\text{X}$  ont les définitions données dans l'ouvrage "Chimie Organométallique de Didier ASTRUC", publié en 2000 par EDP Sciences 5 (cf. notamment page 31 et suivantes), ce catalyseur répondant de préférence à la formule :



dans laquelle :

- le symbole  $\text{R}^4$  représente soit un ligand monodentate  $\text{L}$  et dans ce cas  $x = 2$ , 10 soit un ligand bidentate  $(\text{L})_2$  et dans ce cas  $x = 1$ , et
- le symbole  $\text{R}^5$  représente, soit  $\text{Hal}$   $\text{Hal}$  représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé, et dans ce cas  $y = 2$ , soit un ligand de type  $\text{LX}$  et dans ce cas  $y = 1$

15 -2- et au moins un auxiliaire, à l'état libre ou supporté, sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- (i) les cétones,
- (ii) les éthers,
- (iii) les quinones,
- 20 ➤ (iv) les anhydrides,
- (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- 25 ➤ (vi) et leurs mélanges,

30 avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07F7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 53 037 C (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 17 January 2002 (2002-01-17) cited in the application the whole document	1
A	EP 1 156 052 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 21 November 2001 (2001-11-21) cited in the application the whole document	1
A	EP 0 709 390 A (DOW CORNING) 1 May 1996 (1996-05-01) the whole document	1
A	EP 0 722 947 A (DOW CORNING) 24 July 1996 (1996-07-24) the whole document	1
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

6 December 2004

Date of mailing of the International search report

15/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001487

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 738 731 A (DOW CORNING) 23 October 1996 (1996-10-23) the whole document	1
A	EP 0 738 730 A (DOW CORNING) 23 October 1996 (1996-10-23) the whole document	1
A	EP 0 751 140 A (DOW CORNING) 2 January 1997 (1997-01-02) the whole document	1
A	EP 0 786 465 A (DOW CORNING) 30 July 1997 (1997-07-30) the whole document	1
A	EP 0 850 943 A (DOW CORNING) 1 July 1998 (1998-07-01) the whole document	1
P,A	DE 102 32 663 C (WACKER CHEMIE GMBH) 16 October 2003 (2003-10-16) the whole document	
P,A	WO 2004/009607 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 29 January 2004 (2004-01-29) the whole document	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001487

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10053037	C	17-01-2002	DE CN DE EP JP PL US	10053037 C1 1351015 A 50100948 D1 1201671 A1 2002179684 A 350308 A1 2002052520 A1		17-01-2002 29-05-2002 18-12-2003 02-05-2002 26-06-2002 06-05-2002 02-05-2002
EP 1156052	A	21-11-2001	JP EP US	2001322993 A 1156052 A2 2001053861 A1		20-11-2001 21-11-2001 20-12-2001
EP 0709390	A	01-05-1996	US DE DE EP JP	5424470 A 69519414 D1 69519414 T2 0709390 A1 8208838 A		13-06-1995 21-12-2000 07-06-2001 01-05-1996 13-08-1996
EP 0722947	A	24-07-1996	US DE DE EP JP	5449802 A 69501664 D1 69501664 T2 0722947 A1 8231563 A		12-09-1995 02-04-1998 08-10-1998 24-07-1996 10-09-1996
EP 0738731	A	23-10-1996	US DE DE EP JP	5481016 A 69617308 D1 69617308 T2 0738731 A2 8333373 A		02-01-1996 10-01-2002 18-07-2002 23-10-1996 17-12-1996
EP 0738730	A	23-10-1996	US DE DE EP JP	5486637 A 69619719 D1 69619719 T2 0738730 A2 8291181 A		23-01-1996 18-04-2002 24-10-2002 23-10-1996 05-11-1996
EP 0751140	A	02-01-1997	US EP JP	5493045 A 0751140 A2 9025281 A		20-02-1996 02-01-1997 28-01-1997
EP 0786465	A	30-07-1997	US DE DE EP JP	5616763 A 69714309 D1 69714309 T2 0786465 A1 9221488 A		01-04-1997 05-09-2002 30-01-2003 30-07-1997 26-08-1997
EP 0850943	A	01-07-1998	US EP JP TW	5756795 A 0850943 A2 10195082 A 381095 B		26-05-1998 01-07-1998 28-07-1998 01-02-2000
DE 10232663	C	16-10-2003	DE WO	10232663 C1 2004009607 A1		16-10-2003 29-01-2004
WO 2004009607	A	29-01-2004	DE WO	10232663 C1 2004009607 A1		16-10-2003 29-01-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001487

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07F7/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 100 53 037 C (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 17 janvier 2002 (2002-01-17) cité dans la demande le document en entier	1
A	EP 1 156 052 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 21 novembre 2001 (2001-11-21) cité dans la demande le document en entier	1
A	EP 0 709 390 A (DOW CORNING) 1 mai 1996 (1996-05-01) le document en entier	1
A	EP 0 722 947 A (DOW CORNING) 24 juillet 1996 (1996-07-24) le document en entier	1
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- °A° document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- °E° document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- °L° document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- °O° document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- °P° document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

°T° document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

°X° document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

°Y° document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

°&° document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rinkel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001487

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 738 731 A (DOW CORNING) 23 octobre 1996 (1996-10-23) 1e document en entier -----	1
A	EP 0 738 730 A (DOW CORNING) 23 octobre 1996 (1996-10-23) 1e document en entier -----	1
A	EP 0 751 140 A (DOW CORNING) 2 janvier 1997 (1997-01-02) 1e document en entier -----	1
A	EP 0 786 465 A (DOW CORNING) 30 juillet 1997 (1997-07-30) 1e document en entier -----	1
A	EP 0 850 943 A (DOW CORNING) 1 juillet 1998 (1998-07-01) 1e document en entier -----	1
P, A	DE 102 32 663 C (WACKER CHEMIE GMBH) 16 octobre 2003 (2003-10-16) 1e document en entier -----	
P, A	WO 2004/009607 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 29 janvier 2004 (2004-01-29) 1e document en entier -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001487

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10053037	C	17-01-2002	DE CN DE EP JP PL US	10053037 C1 1351015 A 50100948 D1 1201671 A1 2002179684 A 350308 A1 2002052520 A1	17-01-2002 29-05-2002 18-12-2003 02-05-2002 26-06-2002 06-05-2002 02-05-2002
EP 1156052	A	21-11-2001	JP EP US	2001322993 A 1156052 A2 2001053861 A1	20-11-2001 21-11-2001 20-12-2001
EP 0709390	A	01-05-1996	US DE DE EP JP	5424470 A 69519414 D1 69519414 T2 0709390 A1 8208838 A	13-06-1995 21-12-2000 07-06-2001 01-05-1996 13-08-1996
EP 0722947	A	24-07-1996	US DE DE EP JP	5449802 A 69501664 D1 69501664 T2 0722947 A1 8231563 A	12-09-1995 02-04-1998 08-10-1998 24-07-1996 10-09-1996
EP 0738731	A	23-10-1996	US DE DE EP JP	5481016 A 69617308 D1 69617308 T2 0738731 A2 8333373 A	02-01-1996 10-01-2002 18-07-2002 23-10-1996 17-12-1996
EP 0738730	A	23-10-1996	US DE DE EP JP	5486637 A 69619719 D1 69619719 T2 0738730 A2 8291181 A	23-01-1996 18-04-2002 24-10-2002 23-10-1996 05-11-1996
EP 0751140	A	02-01-1997	US EP JP	5493045 A 0751140 A2 9025281 A	20-02-1996 02-01-1997 28-01-1997
EP 0786465	A	30-07-1997	US DE DE EP JP	5616763 A 69714309 D1 69714309 T2 0786465 A1 9221488 A	01-04-1997 05-09-2002 30-01-2003 30-07-1997 26-08-1997
EP 0850943	A	01-07-1998	US EP JP TW	5756795 A 0850943 A2 10195082 A 381095 B	26-05-1998 01-07-1998 28-07-1998 01-02-2000
DE 10232663	C	16-10-2003	DE WO	10232663 C1 2004009607 A1	16-10-2003 29-01-2004
WO 2004009607	A	29-01-2004	DE WO	10232663 C1 2004009607 A1	16-10-2003 29-01-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**